

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-236723

(43)Date of publication of application : 03.10.1988

(51)Int.Cl. C03B 20/00
C30B 15/10
C30B 35/00
H01L 21/22

(21)Application number : 62-070214 (71)Applicant : SHINETSU SEKIEI KK

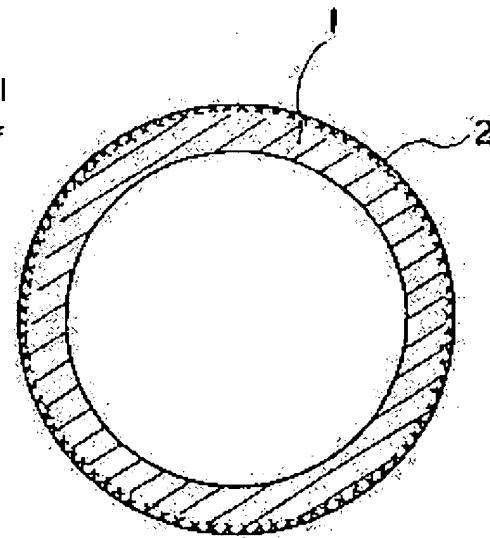
(22)Date of filing : 26.03.1987 (72)Inventor : MATSUI HIROSHI

(54) QUARTZ GLASS PRODUCTS FOR SEMICONDUCTOR INDUSTRY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title product of high durability without heat distortion and devitrification and with complete prevention of contamination, by growing crystal layers from the nuclei of a dopant on the outer surface of a clear quartz glass tube of Na, K and OH group contents below specific values respectively.

CONSTITUTION: Naturally occurring quartz are pulverized, sieved and cleaned by dipping in HF. The purified powder is fused in an electric furnace for about 10W12hr and the melt of less than 10ppm OH content is formed into a clear quartz tube. The tube is placed in a heating furnace and heat-treated for several hours, as Cl₂ or HCl gas is allowed to flow to give a tube of 0.1ppm Na and K and 0.3ppm Li. The tube is coated with a solution containing a trivalent cation dopant such as Al on the outer surface and heated over the softening point to effect doping. Further, the doped quartz tube 1 is placed in an electric furnace at a desired stage and heated at about 1,300°C for about 10W15hr to develop the crystalline layer of cristobalite 10W100μ thick.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-236723

⑤Int.Cl.⁴

C 03 B 20/00
 C 30 B 15/10
 35/00
 H 01 L 21/22

識別記号

府内整理番号

7344-4G
 8518-4G
 8518-4G
 G-7738-5F

④公開 昭和63年(1988)10月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑥発明の名称 半導体工業用石英ガラス製品

⑦特願 昭62-70214

⑧出願 昭62(1987)3月26日

⑨発明者 松井 宏 福井県武生市北府2丁目13番60号 信越石英株式会社武生工場内

⑩出願人 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

⑪代理人 弁理士 高橋 昌久

明細書

1. 発明の名称

半導体工業用石英ガラス製品

2. 特許請求の範囲

1) Na、K 及び Li が 0.5 ppm 以下の含有量を有する半導体工業用石英ガラス製品において、Na、K をそれぞれ 0.2 ppm 以下で且つ OH 基を 10 ppm 以下の含有量に設定するとともに、その外表面層にドーピングされている不純物元素を核としてクリストバライト結晶層を形成した事を特徴とする石英ガラス製品

2) 前記不純物元素が三価の陽イオン原子である特許請求の範囲第1項記載の石英ガラス製品

3) 前記クリストバライト層の層厚が外表面より 10 ~ 100 μm の深さである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の石英ガラス製品

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は半導体工業用石英ガラス製品に係り、特に半導体ウェハの熱処理工程に用いられる炉芯

管やシリコン単結晶の引き上げに用いられる石英ガラス製ルツボに関する。

「従来の技術」

半導体ウェハの熱処理工程に用いられる炉芯管等には、純度が優れていて且つ汚染されにくい透明石英ガラス管を用いて形成しているが、該石英ガラス管は、天然産の水晶を原料としている為に、アルミニウム、アルカリ等の微量不純物元素の混入が避けられず、特にアルカリは通常各元素が各々 1 ~ 3 ppm 含まれていた。

このような石英ガラス製の炉芯管を 1150 ~ 1300 °C 前後の高温下で熱処理を行う拡散炉等に使用した場合には粘性が低下して熱変形を起こし易く、この為使用寿命が極めて短くなるという欠点を有していた。

又炉芯管内に混入されている不純物が内部へ拡散し、該不純物が核となって前記炉芯管が結晶化(失透)を起こし、クラック等を発生して使用不可能になる場合があり、更には、不純物が炉芯管よりガラスを通過して半導体ウェハ等の被処理物

にまで悪影響を及ぼす場合もあった。

このような石英ガラス材の熱変形や失透は、前記不純物の内特にNa、K、Li等のアルカリ金属が最も影響する事が知られており、この為例えば特開昭58-23314号において、前記アルカリ金属を0.5ppm以下に抑えた技術が提案されている。

「発明が解決しようとする問題点」

しかしながらかかる従来技術においては、炉芯管内に混入されている不純物が及ぼす悪影響については防止出来るが、加熱中に炉芯管外周囲に位置する炉壁等から発生する不純物の侵入には無防備であり、該不純物の侵入により特に長時間の連続加熱によりやはり前記失透や熱変形が生じる場合がある。而も近年の半導体被処理物の高密度化と高集積化に伴ない、僅かな不純物が前記炉芯管を透過しても半導体被処理物にまで悪影響を及ぼす場合もあり、前記のように炉壁等から発生する不純物の侵入に無防備な装置を使用する事はユーザ側において多大の不安がある。

このような不純物の侵入を防止する技術として

大幅向上を達成し得る半導体工業用の石英ガラス製品を提供する事を目的とする。

又本発明の目的は、炉壁等から発生する不純物の侵入を完全に防止し得、半導体被処理物の高密度化と高集積化に対応し得る半導体工業用の石英ガラス製品を提供する事を目的とする。

「問題点を解決する為の手段」

本発明はかかる技術的課題を達成する為に、

- ① 0.5ppm以下の含有量に設定したNa、K及びLiのアルカリ金属の内、特に特に拡散速度の早いNa、Kを更に低含有量化し、それぞれ0.2ppm以下に設定した点
- ② 热変形に影響を与えるOH基を10ppm以下の含有量に設定した点
- ③ 前記不純物含有量を有する石英ガラス材の外表面層に拡散速度の遅い不純物元素、特に三価の陽イオン原子をドーピングし、該原子を核としてクリストバライト結晶層を形成した点、

この場合前記クリストバライト結晶層の層厚が外表面より10~100μmの深さになるよう設定す

れば、特公昭47-1477号において、粉末状の最純粹のクリストバライト石を前記石英ガラス管外周面上に吹付けた後、該クリストバライト石を火炎により焼付ける事により、前記石英ガラス外周面上に、石英の変態結晶が結合されたクリストバライト層からなる被膜を形成し、該クリストバライト層により前記不純物の侵入を阻止せんとした技術が提案されているが、かかる技術においては石英ガラス外周面に前記被膜が単に固着されているのみであるから、高温下における前記石英ガラス管の僅かながらの熱変形と熱膨張の繰り返しにより、前記被膜に目視で確認出来る程度のひび割れが入ったり又該被膜と石英ガラス本体側間で剝離が生じ、該剝離部分からの不純物の侵入により失透が生じたり、又前記ひび割れの発生によりクリストバライト層が有する、石英ガラス層の熱変形を防止する力も弱まる。

本発明はかかる従来技術の欠点に鑑み、前記高温下で長時間連続熱処理を行う場合においても熱変形や失透を防止し、これにより使用寿命期間の

るのがよい。

「作用」

本発明の作用を熱変形と失透の両者に分けて説明する。

まず熱変形の問題を考えてみると、又、通常使用されている石英ガラスはOH基を100~300ppm程度含んでおり、一般にOH基の多いガラス程、高温下における形状安定性に劣ると言われている。そこで本発明は前記OH基を10ppm以下と実質的には0と等しい程度に抑えるとともに、前記石英ガラスの粘性に悪影響を与えるNa、Kを0.2ppm以下及びLiを0.5ppm以下と極めて低濃度に抑えた為に、従来の石英ガラスと比較して飛躍的に粘度が向上する。

更に該石英ガラスの表面層に形成されているクリストバライト層は一定の規則配列による結晶層であり、而も該クリストバライト層は石英ガラス表面上に被膜として形成されているのではなく、石英ガラスと一体化している為に、前記クリストバライト層が石英ガラスの圧縮応力層として機能

し、熱変形を抑制する方向に働く。

この結果本発明品を1300℃以上の高温下で加熱した場合においても熱変形がほとんど生じる事なく、一層耐熱性を向上させる効果がある。

次に失透の問題を考えてみると、高温下で石英ガラス中を移動し易いアルカリ金属、特にNa、Kを0.2ppm以下及びLiを0.5ppm以下に抑えた為に、石英ガラス内に混入されている不純物に起因する失透を防止出来る。又高温加熱中に例えば炉芯管外周囲に位置する炉壁等から発生する不純物が石英ガラス内に侵入せんとした場合でも、その表面層に形成されているクリストバライト層によりその侵入を阻止する事が出来る。

而も、前記クリストバライト層は被膜としてではなく、石英ガラスと一体化して形成されている為に、高温下における前記石英ガラス管の僅かながらの熱変形と熱膨張の繰り返しが生じても、クリストバライト層にひび割れが入ったり又石英ガラス本体側面で剥離が生じたりする事なく長時間に亘って前記不純物の侵入を阻止し得る。

説明する。ただしこの実施例に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対配置などは特に特定的な記載がない限りは、この発明の範囲をそれのみに限定する趣旨ではなく、単なる説明例に過ぎない。

先ず、天然石英を微粉碎して粒度は一定になるよう振るい分け選別した後、フッ化水素にて浸漬洗浄した精製粉を、電気炉にて10~12時間程度長時間加熱溶融する事により、OH基が10ppm以下の含有量の溶融体を得、これを成形して炉芯管を製造する材料となる透明石英ガラス管を形成した後、次にこれを加熱炉内で塩素ガス又は塩化水素ガスを流しながら数時間熱処理を行う事によりNaとKを0.1ppm、Liを0.3ppmに抑えた石英ガラス管を得る事が出来た。

そして前記石英ガラス管の外周面上に、不純物元素としてアルミニウムイオンを含む溶液を付着せしめた後、加熱処理を行う。

そして該加熱処理は前記石英ガラス管を石英ガラスの軟化点以上の温度で加熱して処理され、こ

又前記クリストバライト層の核となる不純物元素は、拡散速度の遅い、特にAL等の三価の陽イオンである為に、石英ガラス表面層に安定して存在する事となり、半導体被処理物にまで悪影響を及ぼす事はない。

更に前記三価の陽イオンである不純物元素は一価の陽イオンを捕捉してSiと同じ四価になろうとする傾向がある為に、例えNa、K、Li等の拡散速度の早い不純物が前記クリストバライト層を突き抜けて石英ガラス中に侵入しようとしても、これを前記三価の陽イオンで捕捉し、内面側への通過を阻止する事が出来る。

従って、前記クリストバライト層は、Na、K、Li等の拡散速度の早い不純物の侵入拡散に対して障壁としての役目を確実に果す事が出来、この結果高密度化と高集積化された半導体被処理物の熱処理に使用するのに最も好適な半導体工業用ガラス製品を提供する事が出来る。

「実施例」

以下、本発明の好適な実施例を例示的に詳しく述べる。

これにより前記溶液中のイオン化アルミニウム元素が石英ガラス管の表面層にドーピングされる。

この状態では、成形された石英ガラス管1表面層に前記アルミ原子が均一にドーピングされているのみでクリストバライト層は発現していないので、前記炉芯管1をユーザ段階又はメーカー側で電気炉にて約10~15時間、1300℃前後で加熱する事により、図面に示すように石英ガラス管1の全外表而に均一に、外表面より10~100μmの層厚を有するクリストバライト層2が発現する。

次にかかる石英ガラス管1をリング状に切り出したもの(本発明品)と、前記アルミ溶液を付着せしめずに加熱処理する事によりクリストバライト層2が形成されていないもの(比較例1)と、NaとKが0.1ppm、Liが0.3ppmであるが、OH基が170ppm有する炉芯管1の表面に、特公昭47-1477号に基づいて形成された、クリストバライト層からなる被膜を形成したもの(比較例2)の、三種類のリング管を使用して1300℃で24時間加熱した場合の変形度(最大径/最少径)を及び1500℃で

加熱した場合の不純物の失透が発生するまでの時間の 2 点を比較した。

この結果、本発明品は変形率が 1.01 とほとんど無視し得る程度の変形であるのに対し、比較例 2 は変形率が 1.87 と最大値を示し且つ表面にひび割れが発生していたのを確認出来た。又比較例 1 においては 1.10 程度と本発明品より大なる熱変形が見られた。

一方、失透発生時間については、本発明品が 100 時間と極めて長時間の加熱によっても発生しなかったのに対し、比較例 1 では 450 時間程度の加熱により全体的に ~~失透が発生し~~、比較例 2 においても同様に 500 時間程度の加熱によりクリストバライト層のひび割れや剥離が生じた部分より失透が生じていた。

「発明の効果」

以上記載の如く本発明によれば、高温下で長時間連続熟処理を行う場合においても熱変形や失透が生じる事なく、これにより使用寿命周期の大幅向上を達成し得る半導体工業用の石英ガラス製品

を提供する事が出来る。

又本発明によれば、炉壁等から発生する拡散速度の早いアルカリ金属等の不純物の侵入を完全に防止し得、半導体被処理物の高密度化と高集積化に十分対応し得る。等の種々の著効を有す。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施例に係る石英ガラス製炉芯管の断面図を示している。

特許出願人：信越石英株式会社

代理人：弁理士 高橋 昌久



図面

